



固相における置換ポリアセチレンの外部刺激によるヘリックス転移

著者	元茂 朝日
学位名	博士（工学）
学位の種別	課程博士
報告番号	甲第358号
学位授与年月日	2014-03-24
URL	http://hdl.handle.net/10258/3448

氏名	もとしげ あさひ 元 茂 朝 日
学 位 論 文 題 目	固相における置換ポリアセチレンの外部刺激による ヘリックス転移
論 文 審 査 委 員	主 査 教 授 中 野 博 人 特任教授 田 畑 昌 祥 准教授 上 井 幸 司

論文内容の要旨

代表的な π 共役系高分子のひとつであるらせんの一置換ポリアセチレン (SPA) は、導電性、非線形光学特性、磁気記憶特性等を示すことが知られており、新規機能材料として期待されている。SPA の特異な物理化学的性質は、その π 共役系ポリマー主鎖の幾何構造及びらせんの形態や集合状態における高次構造に強く依存している。そこで本研究では、Rh 錯体系触媒、 $[\text{Rh}(\text{norbornadiene})\text{Cl}]_2\cdot\text{NEt}_3$ を用いて SPA を立体規則的に合成し、生成した SPA が固相で形成するらせんの幾何構造及び高次構造が、側鎖置換基の種類や外部刺激によってどの様に変化するか、さらにその制御が可能かどうかについて明らかにすることを目的とした。

側鎖にヘキソキシ基を有するフェニルアセチレンモノマー (pHexOPA) をその Rh 錯体触媒を用いて 25 °C で重合する時、重合溶媒にエタノールを用いると黄色のポリマー (poly(Y)) が、*n*-ヘキサンを用いると赤色のポリマー (poly(R)) が得られた。両者の拡散反射 UV-vis スペクトルの極大吸収波長 (λ_{max}) は、それぞれ 445 nm と 575 nm であった。また、粉末 X 線回折測定の結果から、両者の結晶部はヘキサゴナル構造であり、さらに、これらを形成するらせん分子鎖は、poly(Y) では伸びたらせん、poly(R) では縮んだらせんであることを見出した。このことは、分子力場計算からも確認できた。Poly(Y) を窒素雰囲気下で 80 °C、1 時間処理すると不可逆的にポリマーの色が黄色から赤黒色に変化した。この色彩変化後のらせんの直径は、poly(R) とほぼ一致した。これらの結果から、重合条件によりピッチの異なるらせんが作り分けられること、及び準安定状態の伸びたらせんは、外部刺激で安定状態の縮んだらせんに固相間で転移させられることが明らかになった。

側鎖置換基を，pHexOPA から酸素原子を抜いた構造であるアルキル基に変えたモノマーを，*n*-ヘキサン中で重合すると，得られた SPA は縮んだらせんを有し，その集合状態はヘキサゴナル結晶を形成した。この SPA も熱処理で黒色に変化した，アルコキシ基の場合とは逆に吸熱を伴い，一部が伸びたらせんに転移した。この時，同時に結晶系が元のヘキサゴナル結晶からより不安定なテトラゴナル結晶に転位していることも新たに見出した。

以上の結果から，著者は，重合条件や熱処理によって SPA 主鎖が形成するらせんの伸び縮みを制御できることを新たに見出した。更にそのらせん鎖の集合状態は，熱刺激により転移でき，この現象は，らせん構造の形態転移に強く影響を受けることが明らかになった。

ABSTRACT

The helical mono-substituted polyacetylene (SPA)s as one of the π -conjugated polymers are expected as a new advanced material due to its many interesting physicochemical properties in the solid phase including electrical conductivity, nonlinear optical behavior, magnetic memory effects, and so on. These properties are related to the geometrical structure and higher-order structure of the helical main-chain. However, the helical pitch width, its diameter, and the crystal structures of SPAs which were stereoregularly prepared with the Rh complex catalyst, [Rh(norbornadiene)Cl]₂-triethylamine have not yet been investigated in detail. Therefore, we have investigated whether the geometrical and helical structures of the SPAs can be controlled through molecular design and/or external stimuli.

The *p*-*n*-hexyloxyphenylacetylene (pHexOPA) as the SPA monomer has been stereoregularly polymerized using the Rh complex catalyst, at 25 °C to produce helical *cis-transoid* polymers that form a self-assembled hexagonal columnar crystal in the solid phase. When ethanol and *n*-hexane were used as polymerization solvents, a yellow PpHexOPA, poly(**Y**), and its red polymer, poly(**R**), were obtained, respectively. The diffuse reflective UV-vis spectra of the poly(**Y**) and poly(**R**) in the solid phase exhibited absorption peaks at 445 nm and

575 nm, respectively. The XRD patterns of the poly(**Y**) and poly(**R**) exhibited typical columnar structures assignable to the stretched and contracted helices, respectively, which were confirmed by molecular mechanics calculations. The poly(**Y**) was irreversibly transformed into a reddish-black polymer, poly(**Y-B**), whose columnar diameter was nearly identical to that of poly(**R**) when heated at 80 °C for 1 h in N₂ gas. These findings suggest a thermally irreversible rearrangement from an unstable poly(**Y**) with a stretched helix to a stable poly(**Y-B**) with a contracted helix in the solid phase.

Polymer without an oxygen atom in the side chain of the SPA was similarly prepared using the same catalyst. When *n*-hexane was the polymerization solvent, a red poly(**R**) was obtained with a contracted helix that forms a hexagonal crystal. When the poly(**R**) was heated to 80 °C, it was transformed to the black poly(**B**), generating partially stretched helices. Then, the pristine hexagonal crystal was transformed into two thermally unstable tetragonal crystals packed with the contracted and stretched helices. These results indicated that the type of helix was altered by the polymerization solvent and the external stimuli, while the crystal structures were also transformed thermally, and the helical main-chain structure was significantly affected by the side-chain structure of the SPA phenyl ring.

論文審査結果の要旨

代表的な π 共役系高分子のひとつであるらせんの一置換ポリアセチレン (SPA) は、導電性、非線形光学特性、磁気記憶特性等を示すことが知られており、新規機能材料として期待されている。SPA の特異な物理化学的性質は、その π 共役系ポリマー主鎖の幾何構造及びらせんの形態や集合状態における高次構造に強く依存している。本論文では、Rh 錯体系触媒、[Rh(norbornadiene)Cl]₂-NEt₃を用いて SPA を立体規則的に合成し、生成した SPA が固相で形成するらせんの幾何構造及び高次構造が、側鎖置換基の種類や外部刺激によってどの様に変化するか、さらにその制御が可能か明らかにしている。

第一章では、無置換のポリアセチレンと置換ポリアセチレンについて、重合触媒について、またらせんの種類について述べ、本研究の目的について述べている。

第2章では、側鎖にヘキソキシ基を有するフェニルアセチレンモノマー (pHexOPA) を用いて検討を行っている。Rh 錯体触媒を用い重合を行う時、溶媒にエタノールを用いると黄色のポリマー (poly(**Y**)) が、*n*-ヘキサンを用いると赤色のポリマー (poly(**R**)) が得られた。種々の分光分析及び粉末 X 線回折測定の結果から、両者の結晶部はヘキサゴナル構造であり、さらに、これらを形成するらせん分子鎖は、poly(**Y**)では伸びたらせん、poly(**R**)では縮んだらせんであることを見出した。このことは分子力場計算からも確認でき、重合条件によりピッチの異なるらせんが作り分けられることを明らかにした。また伸びたらせんの poly(**Y**)に熱処理を施すと、縮んだらせんに転移することを見出し、固相間でらせんを転移させられることを明らかにした。

第3章では、側鎖置換基を pHexOPA から酸素原子を抜いた構造である炭素数7のアルキル基に変えて検討を行っている。この SPA も熱処理で黒色に変化したが、アルコキシ基の場合とは逆に吸熱を伴い、一部が伸びたらせんに転移した。この時、同時に結晶系が元のヘキサゴナル結晶からより不安定なテトラゴナル結晶に転位していることも新たに見出した。

第4章では、第3章で用いたモノマーから炭素数をひとつ増やした構造である炭素数8のアルキル基を導入したものをを用い、側鎖アルキル鎖長が及ぼす影響について検討している。この SPA では新たに側鎖アルキル基の折れ曲がりが発現し、熱処理によってらせん構造及び結晶構造の転移、そして側鎖アルキル基の配座が変化していることも見出している。

第5章では、本学位論文を総括している。

以上、本研究は、 π 共役系高分子の物性の制御をらせん構造の伸縮という新規な構造転移により実現可能であること、このらせん伸縮は集合状態の転移も引き起こすこと、さらにそれらの構造転移を発現させるために必要な分子設計の指針および外部刺激について明らかにしたものであり、高分子化学および材料科学分野の発展に貢献するところが大である。よって本論文は、博士（工学）の学位論文に値するものと判断する。